

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT
Docket No. H 5335 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

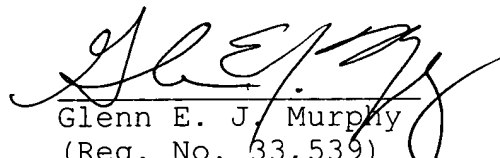
Applicant: Kessler et al. Art Unit:
Appl. No.: 10/780,102 Examiner:
Filed: February 17, 2004 Customer No.: 00423
Confirm. No.: 9903
Title: DISHWASHER DETERGENT WITH IMPROVED PROTECTION
AGAINST GLASS CORROSION

Mail Stop Missing Parts
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Applicants submit the Certified Priority Documents DE 101 40
535.9, DE 101 53 555.5 and DE 101 62 145.0 for this application.

Respectfully submitted,


Glenn E. J. Murphy
(Reg. No. 33,539)
Attorney for Applicants
610-278-4926

GEM/img
Enclosures

Henkel Corporation
Patent Law Department
2200 Renaissance Blvd., Suite 200
Gulph Mills, PA 19406



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 40 535.9

Anmeldetag: 17. August 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Maschinelles Geschirrspülmittel mit verbessertem
Glaskorrosionsschutz

IPC: C 11 D 3/37

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office.

Renus

Henkel KGaA
VTP
Düffels / MH
14.08.2001

Patentanmeldung

H 5335

„Maschinelles Geschirrspülmittel mit verbessertem Glaskorrosionsschutz“

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung maschinelle Geschirrspülmittel, die Zinksalze enthalten.

Mit der fortschreitenden Automatisierung verschiedenster Wasch- und Reinigungsprozesse in Haushalt und Industrie haben maschinelle Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien und Geschirr in den vergangenen Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Die für das maschinelle Geschirrspülen erforderlichen sogenannten niederalkalischen Reiniger enthalten als Alkaliträger häufig Mischungen aus Natriumdisilikat und Soda, Builder wie Citronensäure beispielsweise in Verbindung mit Polycarboxylaten sowie vorzugsweise schwachschäumende, nichtionische Tenside. Weiterhin können Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Silber- und Korrosionsschutzmittel und, zur Verstärkung des Reinigungsvermögens, Enzyme enthalten sein. In einem typischen maschinellen Reinigungsgang wird das in Körben eingestellte Geschirr durch intensiven Kontakt mit der wässrigen Reinigerlösung bei etwa 65°C und pH-Werten zwischen 9 und 11 gesäubert und anschließend klargespült.

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines maschinellen Geschirrspülmittels ist neben dessen Reinigungsleistung das optische Erscheinungsbild des trockenen Geschirrs nach erfolgter Reinigung. Eventuell auftretende Calciumcarbonat-Ablagerungen auf Geschirr oder im Maschineninnenraum können beispielsweise die Kundenzufriedenheit beeinträchtigen und haben damit ursächlichen Einfluß auf den wirtschaftlichen Erfolg eines derartigen Reinigungsmittels. Ein weiteres seit langem bestehendes Problem beim maschinellen

Geschirrspülen ist die Korrosion von Glasspülgut, die sich in der Regel durch Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch durch ein Irisieren der Glasoberfläche äußern kann. Die beobachteten Effekte beruhen dabei im wesentlichen auf zwei Vorgängen, dem Austritt von Alkali- und Erdalkalitionen aus dem Glas in Verbindung mit einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks, zum anderen in einer Ablagerung silikatischer Verbindungen auf der Glasoberfläche. Zur Vermeidung derartiger Korrosionsvorgänge gibt es im Stand der Technik eine Reihe von Vorschlägen, beispielsweise bezüglich des Einsatzes verschiedener Silikate.

So beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 96/12783 (Henkel KGaA) phosphatfreie bis phosphatarme maschinelle Geschirrspülmittel mit verbesserter Dekor- und Glasschonung auf Basis von Citrat-haltigen Rezepturen, welche kristalline schichtförmige Silikate enthalten.

57237

Gegenstand der internationalen Patentanmeldung WO 99/02679 (Clariant, Henkel KGaA) sind phosphathaltige maschinelle Geschirrspülmittel die ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure aufweisen und neben Glas- oder Dekor-schonenden Wirkungen auch hervorragende Reinigungsleistungen besitzen.

Aber auch die Verwendung von Zink oder Zinksalzen zur Verhinderung der Glaskorrosion beim maschinellen Geschirrspülen wurde beschrieben.

Nach der Lehre der amerikanischen Patentschrift US 3,677,820 (Whirlpool) verhindert beispielsweise ein im Innenraum der Geschirrspülmaschine angebrachter Zinkstreifen die Korrosion von Glasoberflächen während des Reinigungsvorgangs.

Die europäische Patentanmeldung EP 0 383 482 (Procter & Gamble) beschreibt schließlich maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend unlösliche Zinksalze, die sich durch einen verbesserten Glaskorrosionsschutz auszeichnen. Die unlöslichen Zinksalze müssen zur Erzielung eines derartigen Effekts eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

Die internationale Patentanmeldung WO 00/39259 (Reckitt Benckiser) offenbart wasserlösliche Gläser nach DIN ISO 719, die mindestens einen glaskorrosionsinhibierenden Wirkstoff enthalten, dessen Gewichtsanteil am Glas nicht mehr als 85 Gew.-% beträgt und der unter den Bedingungen des Reinigungs- und/oder Spülgangs aus diesem Glas freigesetzt wird.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht. Vorzugsweise sollte ein Additiv für ein maschinelles Geschirreinigungsmittel bereitgestellt werden, das sich als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel jedweder Angebotsform beispielsweise als Bestandteil von Pulver-, Tabletten-, Flüssigformulierungen, Reinigungsschäumen oder Depotprodukten eignet, ohne Einschränkungen der Rezepturen dieser Angebotsformen zu bedingen.

Es wurde nun gefunden, daß die zuvor genannten Aufgaben durch maschinelle Geschirrspülmittel gelöst werden, die Gerüststoffe sowie optional weitere Bestandteile von Reinigungsmitteln sowie ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure mit Ausnahme des Zinkricinoleats, des Zinkabietats und des Zinkoxalats enthalten, wobei die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt werden, und es weiterhin bevorzugt ist, daß diese maschinellen Geschirrspülmittel keine Magnesium- oder Zinksalze unverzweigter oder verzweigter, ungesättigter oder gesättigter, ein- oder mehrfach hydroxylierter Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren enthalten.

Obwohl mit Ausnahme des Zinkricinoleats, des Zinkabietats und des Zinkoxalats erfindungsgemäß alle übrigen Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den beanspruchten Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder

ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2-Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und

das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure enthält, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Mittel enthält Zinksalz in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. Zink in oxidiert Form in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Salzen der Metalle Magnesium und Zink mit organischen Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, Essigsäure, Gluconsäure und Oxalsäure, als Glaskorrosionsinhibitoren.

Wie eingangs erwähnt, bedingt die Einarbeitung erfindungsgemäßer Magnesium- und/oder Zinksalze organischer Säuren in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel keine Einschränkung bezüglich der Anbietungsformen oder der Rezepturen dieser Mittel. Maschinelle Geschirrspülmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung können daher sowohl in fester als auch in flüssiger Form bereitgestellt werden.

Flüssige Reinigungsmittel, im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sind wässrige und nichtwässrige Mittel auf Basis flüssiger Bestandteile, mit dynamischen Viskositäten im Bereich zwischen 0.2 und 1000 mPa·s, aber auch höherviskose Mittel mit Viskositäten oberhalb 1000 mPa·s bis hin zu schnittfesten und formstabilen Gelen sind mögliche Angebotsformen. Bevorzugte nichtwässrige flüssige Reinigungsmittel enthalten Lösungsmittel aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether,

Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether oder deren Mischungen.

Zur Einstellung der Viskosität flüssiger Angebotsformen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten diese typischerweise weiterhin ein oder mehrere Verdickungsmittel. Bevorzugte Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginat, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- u. Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren.

Ein weiterer typischer Bestandteil flüssiger wässriger Reinigungsmittel sind Hydrotrope. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, z.B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z.B. Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

Feste Angebotsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels sind beispielsweise fein- bis grobkörnige Pulver, wie sie zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation erhalten werden, verdichtete Stoffgemische aus der Walzenkompaktierung, aber auch erstarrte Schmelzen oder durch Extrusion bzw. Tablettierung erhaltene Formkörper. Derartige Formkörper können im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen aufweisen, beispielsweise also in Form einer Tafel, in Stab- bzw. Barrenform, eines Würfels, eines Quaders und entsprechendes Raumelement mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt aufweisen. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der eigentlichen Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1. Bevorzugte tablettierte oder extrudierte Mittel weisen im

Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei oder mehr Phasen auf, die sich beispielsweise durch ihre Zusammensetzung, ihren Anteil am Gesamtvolumen des Formkörpers und/oder ihr optisches Erscheinungsbild unterscheiden können.

Die Phasen derartiger mehrphasiger Formkörper können sich zusätzlich durch ein unterschiedliches Auflöseverhalten in wässriger Phase auszeichnen. Derartige Formkörper eignen sich zur zeitlich kontrollierten Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe (controlled release), beispielsweise in bestimmten Spülgängen des maschinellen Spülprogramms. In einer bevorzugten Ausführungsform weist eine der Phasen des Formkörpers als Hauptbestandteil schmelz- oder erweichbare Substanzen aus der Gruppe der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole auf. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der diese schmelz- oder erweichbaren Substanzen enthaltene Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen. In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden. Die Freisetzung der Aktivsubstanz erfolgt auf diese Weise bei Erreichen des Schmelz- oder Erweichungspunkts.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es schließlich bevorzugt, ein Mittel, enthaltend die Zink- und/oder Magnesiumsalze einer organischen Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, dem Spülprozeß zusätzlich zu einem handelsüblichen Reinigungsmittel, beispielsweise in Form eines speziellen Glasschutzmittels zuzudosieren. Eine derartige Dosierung kann dabei sowohl vor dem Beginn jedes Spülprogramms als auch in Form eines Depotproduktes, das eine kontinuierliche Freisetzung der erfindungsgemäßen Zink- und/oder Magnesiumsalze organischer Säure über mehrere Spülzyklen bewirkt, erfolgen.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten neben den Gerüststoffen (Builder, Cobuilder) und den Zink- und/oder Magnesiumsalzen organischer Säuren weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel, Polymere, oder eines weiteren üblichen Bestandteils von Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Inhaltsstoffe werden in der Folge beschrieben.

Builder

Gemäß der vorliegenden Erfindung können in die Wasch- und Reinigungsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe eingearbeitet sein, insbesondere Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. In einer Ausführungsform kann es bevorzugt sein, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkablagerungen auf dem Spülgut und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

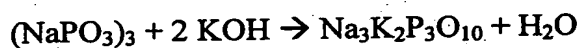
Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroscopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}-[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})-\text{O}]_n-\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% \text{P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten kein Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Ein Verzicht auf Natrium- und/oder

Kaliumhydroxid als Alkaliquelle hat sich insbesondere dann als vorteilhaft erwiesen, wenn als Zinksalze Zinkgluconat, Zinkformiat und Zinkacetat eingesetzt werden.

Cobuilder

Als organische Cobuilder können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein

UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden in der Folge ausführlich beschrieben.

Es lassen sich aber auch erfindungsgemäße Produkte, welche als sogenannte „3in1“-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, bereitstellen. Hierzu sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren
- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
- iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten.

Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Geschirrteile bei nachfolgenden Reinigungsvorgängen deutlich sauberer werden, als Geschirrteile, die mit herkömmlichen Mitteln gespült wurden.

Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Geschirrteile auf, d.h. der Verbraucher kann nach dem Ablauf

des Reinigungsprogramms das Geschirr früher aus der Maschine nehmen und wiederbenutzen.

Die Erfindung zeichnet sich durch eine verbesserte „Reinigbarkeit“ der behandelten Substrate bei späteren Reinigungsvorgängen und durch eine erhebliche Verkürzung der Trocknungszeit gegenüber vergleichbaren Mitteln ohne den Einsatz Sulfonsäuregruppen-haltiger Polymere aus.

Unter *Trocknungszeit* wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre im allgemeinen die wortsinngemäße Bedeutung verstanden, also die Zeit, die verstreicht, bis eine in einer Geschirrspülmaschine behandelte Geschirroberfläche getrocknet ist, im besonderen aber die Zeit, die verstreicht, bis 90 % einer mit einem Reinigungs- oder Klarspülmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelten Oberfläche getrocknet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel VII als Monomer bevorzugt,



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

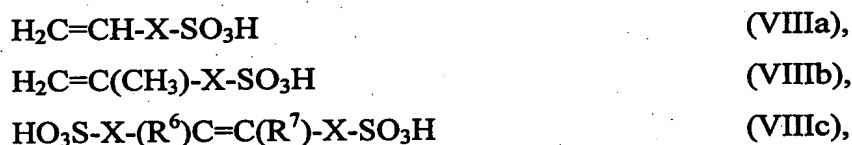
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ($R^1 = R^2 = R^3 = H$), Methacrylsäure ($R^1 = R^2 = H$; $R^3 = CH_3$) und/oder Maleinsäure ($R^1 = COOH$; $R^2 = R^3 = H$) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel VIII bevorzugt,



in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln VIIIa, VIIIb und/oder VIIIc,



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$.

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$ in Formel IIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$ in Formel VIIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel VIIIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$ in Formel VIIIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ($X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$ in Formel VIIIb), Allylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel VIIa), Methallylsulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel IIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel VIIIa),

Methallyloxybenzolsulfonsäure ($X = -CH_2-O-C_6H_4-$ in Formel VIIIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ($X = CH_2$ in Formel VIIIb), Styrolsulfonsäure ($X = C_6H_4$ in Formel VIIIa), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel VIIIa), 3-Sulfopropylacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel VIIIa), 3-Sulfopropylmethacrylat ($X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$ in Formel VIIIb), Sulfomethacrylamid ($X = -C(O)NH-$ in Formel VIIIb), Sulfomethylmethacrylamid ($X = -C(O)NH-CH_2-$ in Formel VIIIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Zusammenfassend sind Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel VII.



in der R^1 bis R^3 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel VIII



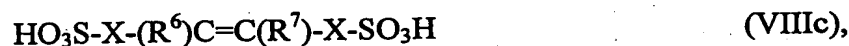
in der R^5 bis R^7 unabhängig voneinander für $-H$ $-CH_3$, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit $-NH_2$, $-OH$ oder $-COOH$ substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für $-COOH$ oder $-COOR^4$ steht, wobei R^4 ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

- i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
- ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln VIIIa, VIIIb und/oder VIIIc:

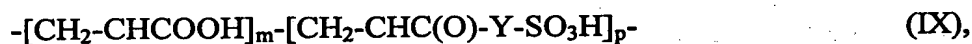


in der R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-H$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus $-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, $-COO-(CH_2)_k-$ mit $k = 1$ bis 6, $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$ und $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise erfindungsgemäße Mittel bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel IX



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Mittel ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel X

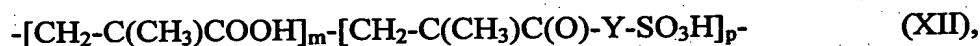


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Mittel, die ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel XI



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Mittel bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-O-(CH_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-O-(C_6H_4)-$, für $-NH-C(CH_3)_2-$ oder $-NH-CH(CH_2CH_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man

gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Mitteln, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XIII

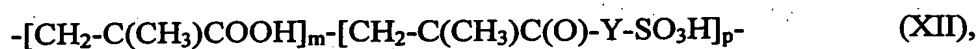
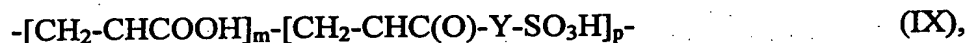


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind und zu Mitteln, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XIV



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formeln IX und/oder X und/oder XI und/oder XII und/oder XIII und/oder XIV





enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 0$ bis 4, für $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, für $-\text{NH-C(CH}_3)_2-$ oder $-\text{NH-CH(CH}_2\text{CH}_3)-$ steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 4000 bis 25.000 g mol^{-1} und insbesondere von 5000 bis 15.000 g mol^{-1} aufweisen.

Der Gehalt an einem oder mehreren Copolymeren in den erfindungsgemäßen Mitteln kann je nach Anwendungszweck und gewünschter Produktleistung variieren, wobei bevorzugte

erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß sie das bzw. die Copolymer(e) in Mengen von 0,25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan® PA15 bzw. Sokalan® PA25 (BASF) erhältlich.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei einer Kombination erfindungsgemäßer Zinksalze, insbesondere von Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkcitrat, Zinkgluconat, Zinklactat und/oder Zinkacetat mit den zuvor beschriebenen Sulfonsäuregruppe-haltigen Copolymeren in einem MGSM die korrosionsinhibierende Wirkung der Zinksalze deutlich verstärkt wird, also folglich die Menge des eingesetzten Zinksalzes reduziert werden kann. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten daher neben Gerüststoff(en) sowie optional weiteren Bestandteilen von Reinigungsmitteln auch ein oder mehrere Zinksalze, vorzugsweise aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkcitrat, Zinkgluconat, Zinklactat und/oder Zinkacetat sowie ein oder mehrere Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Zinksalz (berechnet auf Zn^{2+}) zu Sulfonsäuregruppenhaltigem Copolymer liegt bei einem solchen bevorzugten maschinellen Geschirrspülmittel zwischen 20:1 und 1:500, insbesondere zwischen 1:1 und 1:400 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 1:250.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative

Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolysepro-

dukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP,

eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Mittel sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dadurch gekennzeichnet, daß sie Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate in Mengen von 0,1 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

Tenside

Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum

Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingenger Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingenger Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

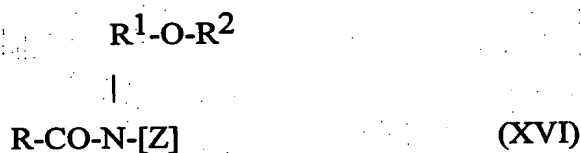
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XV),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XVI),



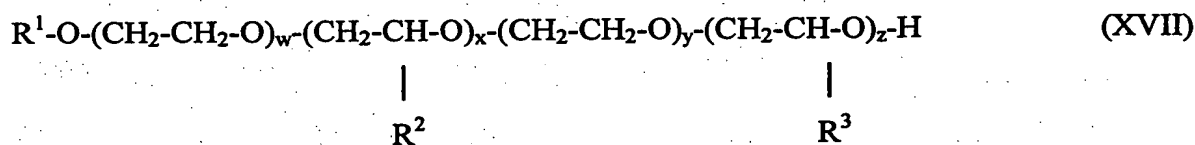
in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bei Wasch- und Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside im allgemeinen alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten

Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C_{10} bis C_{18} , bevorzugt zwischen C_{12} und C_{16} , wie z. B. C_{11} -, C_{12} -, C_{13} -, C_{14} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{17} - und C_{18} -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als nichionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel I enthalten



in der R^1 für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C_{6-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus $-CH_3$; $-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$ und die Indizes w , x , y , z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der Formel XVII lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R^1 -OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R^1 in der vorstehenden Formel I kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R^1 eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R^1 in Formel I für einen Alkylrest mit 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxideinheit, die alternierend zur Ethylenoxideinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen R^2 bzw. R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß R^2 bzw. R^3 für einen Rest $-\text{CH}_3$, w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C_{9-15} -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxideinheiten aufweisen.

Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C , vorzugsweise oberhalb von 25°C , besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen $26,6$ und $43,3^\circ\text{C}$, enthalten.

Geeignete zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyäthylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Äthylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus C_{6-20} -Monohydroxyalkanolen oder C_{6-20} -Alkylphenolen oder C_{16-20} -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Äthylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

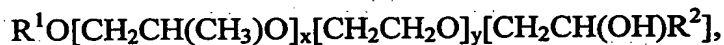
Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20

Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders

bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Maschinellen Geschirrspülmittel Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Bleichmittel

Bleichmittel und Bleichkaktivatoren sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln und ein Wasch- und Reinigungsmittel kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Substanzen aus den genannten Gruppen enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

„Natriumpercarbonat“ ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ g cm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefallte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des

Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel, die als Inhaltsstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthalimidoperoxihexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel für das maschinelle Geschirrspülen können gemäß der vorliegenden Erfindung auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Vorteilhafte Mittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat

und/oder Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Bleichaktivatoren

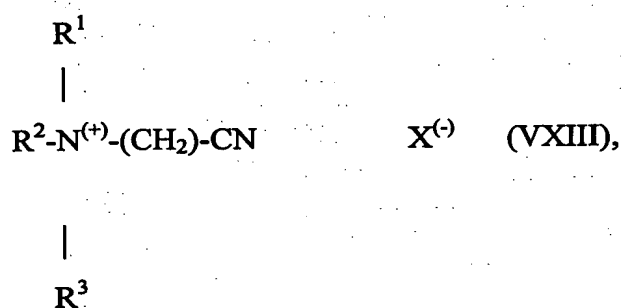
Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können gemäß der vorliegenden Erfindung auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Erfindungsgemäß werden Mittel bevorzugt, einen oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine,

insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Bleichaktivatoren gehören weiterhin die „Nitrilquats“, kationische Nitrile der Formel (XVIII),



in denen R^1 für -H, - CH_3 , einen C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten C_{2-24} -Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, - NH_2 , -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer C_{1-24} -Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - $\text{CH}_2\text{-CN}$, - CH_3 , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$ mit $n = 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6 und X ein Anion ist.

Unter die allgemeine Formel (XVIII) fällt eine Vielzahl von kationischen Nitrilen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Mit besonderem Vorteil enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dabei kationische Nitrile, in denen R^1 für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder einen n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecylrest steht. R^2 und R^3 sind vorzugsweise ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Hydroxyethyl, wobei einer oder beide Reste vorteilhaft auch noch ein Cyanomethylenrest sein kann.

Aus Gründen der leichteren Synthese sind Verbindungen bevorzugt, in denen die Reste R^1 bis R^3 identisch sind, beispielsweise $(CH_3)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH_2CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, $(CH_3CH(CH_3))_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, oder $(HO-CH_2-CH_2)_3N^{(+)}CH_2-CN X^-$, wobei X^- vorzugsweise für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das kationische Nitril der Formel (XVIII) in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Enzyme

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen.

Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Farbstoffe

Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- und Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt

beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Duftstoffe

Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Korrosionsschutzmittel

Reinigungsmittel, für das maschinelle Geschirrspülen, können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülers eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig

aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats sowie den Mangankomplexen $[\text{Me-TACN}]\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{m-0})_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Me-TACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$,



$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-0})(\text{m-0Ac})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$, wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich mindestens ein Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Beispiele:

Nicht angeschmutzte Gläser wurden in einer kontinuierlich betriebenen Geschirrspülmaschine mit einem handelsüblichen Maschinengeschirrspülmittel bei einer Wasserhärte von 0-1°dH gespült.

Im Vergleichsbeispiel V1 wurden für jeden Reinigungsgang lediglich 25 g eines handelsüblichen Maschinengeschirrspülmittel eindosiert, während im erfindungsgemäßen Beispiel E1 zusätzlich 440 mg Zinkgluconat eindosiert wurden (Gesamtdosiermenge 25,44 g). Der Spülvorgang wurde unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen 50 mal wiederholt. Das Gesamterscheinungsbild des Spülgutes wurde anhand der unten aufgeführten Bewertungsskala beurteilt.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben

	V 1	E 1
Willybecher	T 1-2	T 0
Longdrinkglas	T 3-4	T 0

Bewertungsskala: T0 = keine Trübung bis T4 = starke Trübung

Die Tabelle zeigt, daß das erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel unter den genannten Bedingungen deutlich bessere Galskorrosionseigenschaften aufweist. Durch den Zusatz von Zinkgluconat werden Trübungen auf den Gläsern unterdrückt.

Patentansprüche:

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend Gerüststoffe sowie optional weitere Bestandteile von Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure mit Ausnahme des Zinkricinoleats, des Zinkabietats und des Zinkoxalats enthält.
2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Magnesium- und/oder Zinksalze mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren enthält.
3. Maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es keine Magnesium- oder Zinksalze unverzweigter oder verzweigter, ungesättigter oder gesättigter, ein- oder mehrfach hydroxylierter Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren enthält.
4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unverzweigte(n) gesättigte(n) oder ungesättigte(n) Monocarbonsäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-

Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verzweigte(n) gesättigte(n) oder ungesättigte(n) Monocarbonsäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2- Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.
6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die unverzweigte(n) gesättigte(n) oder ungesättigte(n) Di- oder Tricarbonsäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische(n) Mono-, Di- und Tricarbonsäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).
8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuckersäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Gluconsäure, Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

9. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxysäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Hydroxyphenyllessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).
10. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxosäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).
11. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminosäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.
12. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere(n) Carbonsäure(n) ausgewählt ist (sind) aus der Gruppe: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.
13. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure enthält.
14. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure enthält.

15. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zinksalz Zinkoleat, Zinkstearat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat enthält.
16. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Zinksalz in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthält.
17. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Zinksalz enthält, wobei das maschinelle Geschirrspülmittel Zink in oxidiert Form in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthält.
18. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthält.
19. Verwendung von Salzen der Metalle Magnesium und Zink mit organischen Säuren, mit Ausnahme der Ameisensäure, Essigsäure, Gluconsäure und Oxalsäure, als Glaskorrosionsinhibitoren.

Zusammenfassung:**“ Maschinelles Geschirrspülmittel mit verbessertem Glaskorrosionsschutz“**

Maschinelle Reinigungsmittel, die neben einem oder mehreren Gerüststoffen sowie optionalen weiteren Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln auch die Zink- und/oder Magnesiumsalze organischer Säuren enthalten, zeichnen sich durch deutlich verbesserte Glaskorrosionseigenschaften aus.